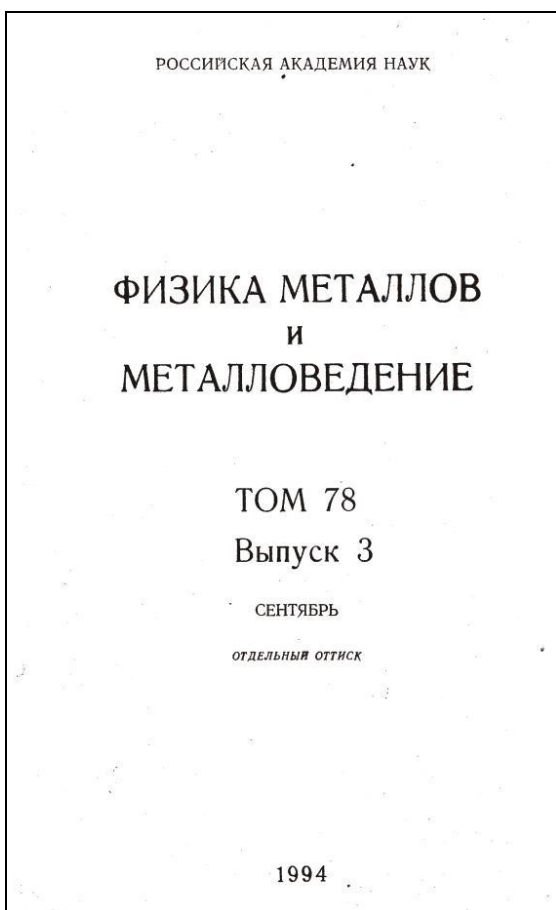


## **Переохлаждение при кристаллизации металлов в островковых вакуумных конденсатах**

**Н.Т. Гладких, С.В. Дукаров, В.Н. Сухов**

Приводятся результаты исследований переохлаждения при кристаллизации островковых пленок ряда металлов (Au, In, Bi, Pb, Sn, Fe, Co, Ni) на различных подложках. Рассматривается влияние различных физико-химических факторов, таких как давление остаточных газов и скорость конденсации при препарировании пленок, материал подложки, на величину переохлаждения. Установлено, что для исследованных металлов на несмачиваемых нейтральных подложках в условиях, когда сведено к минимуму влияние примесей из остаточной атмосферы, величины относительных переохлаждений приближаются к предельному значению, составляющему немногим менее 0,4 температуры плавления. Полученные результаты анализируются в рамках классической теории кристаллизации.



## ПЕРЕОХЛАЖДЕНИЕ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛОВ В ОСТРОВКОВЫХ ВАКУУМНЫХ КОНДЕНСАТАХ

*Н. Т. Гладких, С. В. Дукаров, В. Н. Сухов*

Приводятся результаты исследований переохлаждения при кристаллизации островковых пленок ряда металлов (Au, In, Bi, Pb, Sn, Fe, Co, Ni) на различных подложках. Рассматривается влияние различных физико-химических факторов, таких как давление остаточных газов и скорость конденсации при препарировании пленок, материал подложки, на величину переохлаждения. Установлено, что для исследованных металлов на несмачиваемых нейтральных подложках в условиях, когда сведено к минимуму влияние примесей из остаточной атмосферы, величины относительных переохлаждений приближаются к предельному значению, составляющему немногим менее 0,4 температуры плавления. Полученные результаты анализируются в рамках классической теории кристаллизации.

Изучение переохлаждения при кристаллизации важно не только для понимания явлений зародышеобразования при фазовых переходах жидкость — кристалл, но и для выяснения его влияния на решение практических задач, связанных с затвердеванием и определяющих улучшение микроструктуры и свойств стабильных или метастабильных фаз. При этом для углубленного понимания природы процесса зародышеобразования необходимо прежде всего продвижение к предельному переохлаждению путем максимального уменьшения гетерогенного зародышеобразования.

Для достижения больших переохлаждений используются две принципиально разные группы методов [1]. К первой относятся различные методы с использованием очень больших скоростей охлаждения, приводящих к подавлению гетерогенного зародышеобразования. Ко второй группе относятся методы, основанные на управлении процессом зародышеобразования путем удаления потенциальных центров кристаллизации. Одним из основных в этой группе является примененный Тернбаллом [2] метод микрообъемов, заключающийся в разбиении расплава на мелкие капли. Позже этот метод был объединен с методом создания аморфного окружения путем измельчения расплава в жидкой эмульсии [3]. Весьма эффективным путем увеличения достижимых переохлаждений является бесконтейнерное проведение процессов в расплавах в ультрачистой среде. Подобные условия обеспечиваются при свободном падении капли в сооружениях для сбрасывания образцов [4], а также при удержании расплава во взвешенном состоянии при помощи различных бесконтактных воздействий (например, акустического или электромагнитного) в условиях невесомости в космосе [5].

Одним из перспективных направлений определения переохлаждения при кристаллизации является использование островковых вакуумных конденсатов. В работах [6—12] при исследовании процессов формирования островковых вакуумных конденсатов, а также кристаллизации в них, были получены переохлаждения, значительно большие, чем другими методами. С учетом изложенного и из-за важности проблемы достижения предельных переохлаждений представлялось целесообразным проведение дальнейших систематических исследований переохлаждения при кристаллизации металлов с использованием островковых конденсатов и анализа накопленных при таких исследованиях данных.

При выборе методики проведения экспериментов в основу были положены следующие соображения, вытекающие из ранее выполненных исследований по формированию жидкой и кристаллической фаз в островковых вакуумных конденсатах.

В соответствии с прямыми электронографическими исследованиями [9, 10] в силу зависимости температуры плавления малых частиц от их размера образующиеся на подложке в начальный период островки конденсированной фазы являются жидкими

при температуре ниже температуры плавления в массиве  $T_s$ . В дальнейшем в процессе конденсации при увеличении размера островков при температурах  $T_g < T < T_s$  они находятся в переохлажденном состоянии и происходит формирование островковой пленки, состоящей из переохлажденной жидкости, по механизму пар — переохлажденная жидкость. При этом граничная температура  $T_g$  и соответственно переохлаждение  $\Delta T = T_s - T_g$  зависят от вакуумных условий препарирования и материала подложки. Ниже температуры  $T_g$  после достижения островками размера, определяемого зависимостью температуры плавления от размера, они кристаллизуются и в дальнейшем конденсация происходит в кристаллическую фазу. Вследствие этого с ростом массовой толщины сравнительно быстро наблюдается переход к формированию сплошных поликристаллических пленок. Все это позволяет достаточно просто и надежно определять температурный интервал существования переохлажденной жидкости, то есть величину переохлаждения, используя конденсаты, препарированные на подложке с градиентом температур в широком интервале (от  $0,5T_s$  до  $T_s$ ) [8].

Эксперименты проводили в прогреваемой вакуумной установке, позволяющей создавать при помощи безмасляных средств откачки давление до  $2 \cdot 10^{-10}$  мм рт. ст. Контроль состава остаточных газов осуществлялся масс-спектрометрически, а для изменения его использовали специальную систему напуска.

Исследования были проведены для ряда металлов (Au, In, Bi, Pb, Sn, Fe, Co, Ni), значительно отличающихся по температурам плавления и химической активности по отношению к остаточным газам в вакуумной камере в процессе конденсации. Чистота исходных металлов In, Bi, Pb, Sn и Au составляла не ниже 99,999%, а Fe, Co и Ni — 99,99%.

Металлы In, Bi, Pb, Sn и Au испарялись из вольфрамовых или молибденовых лодочек, а Fe, Co и Ni при помощи электронной пушки с водяным охлаждением. Скорость конденсации и массовую толщину пленок определяли кварцевым резонатором.

В качестве подложек использовали сколы щелочногалогенидных кристаллов NaCl и KCl, полированные пластины из поликристаллического  $Al_2O_3$ . Применяли также углеродные пленки и пленки окислов ( $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $MgO$ ,  $SiO$ ), а также некоторых металлов (W, Ni, Cu), которые препарировали путем испарения различными методами в вакууме непосредственно перед конденсацией исследуемого металла.

Структуру островковых конденсатов на пленках-подложках исследовали электронно-микроскопически при одновременном получении электронограмм. Конденсаты на массивных подложках изучали при помощи метода реплик, а также растровой и оптической микроскопии. При необходимости проводили рентгенодифрактометрический анализ.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Проведенные исследования показали, что для всех выбранных металлов при температуре значительно ниже  $T_s$  на подложке наблюдается в процессе конденсации четкая граница, которая сохраняется и после прекращения конденсации, и охлаждения до комнатной температуры. Так, для островковых пленок In, Sn, Bi, Pb и Au, препарированных в вакууме  $2 \cdot 10^{-8}$  мм рт. ст. на аморфных углеродных подложках, эта граница наблюдается при температуре  $T_g$ , равной 285, 336, 361, 408 и 891 К соответственно. Ниже и выше этой границы конденсаты резко различаются по светорассеянию. Электронно-микроскопически выше  $T_g$  пленки имеют островковую структуру, при этом форма частиц близка к сферической (рис. 1). Ниже  $T_g$  достаточно толстые ( $> 10-10^2$  нм) пленки являются сплошными поликристаллическими. При очень малых массовых толщинах электронно-микроскопически различие в структуре пленок выше и ниже  $T_g$  практически не обнаруживается. С увеличением массовой толщины, хотя пленки являются еще островковыми и ниже  $T_g$ , различие хорошо проявляется по сдвигу максимума на зависимости распределения частиц по размерам от температуры при фиксированной массовой толщине (рис. 2). При этом с увеличением массовой толщины это различие усиливается, о чем свидетельствуют приведенные на рис. 3 зависимости от температуры размера островков; на который приходится наибольший объем вещества в пленке при различных ее массовых толщинах. Различие в структуре тонких пленок выше и ниже  $T_g$  выявляется также электронно-микроскопически по изменению характера профиля частиц: ниже  $T_g$  частицы имеют плоскую форму, а выше  $T_g$  их форма близка к сферической.



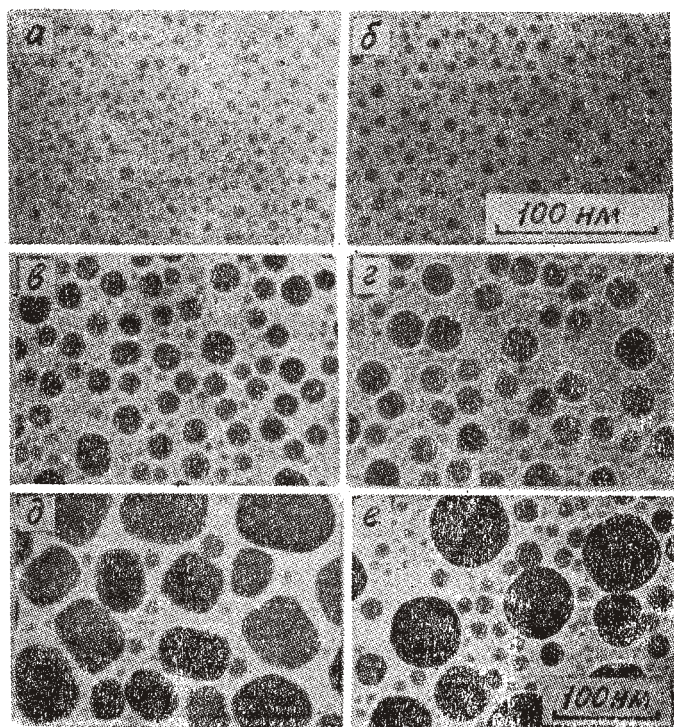


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки островковых пленок олова различной массовой толщины, конденсированных на углеродной подложке ниже (*а, в, д*) и выше (*б, г, е*) критической температуры:

*а, б* — 2 нм; *в, г* — 5 нм; *д, е* — 15 нм.

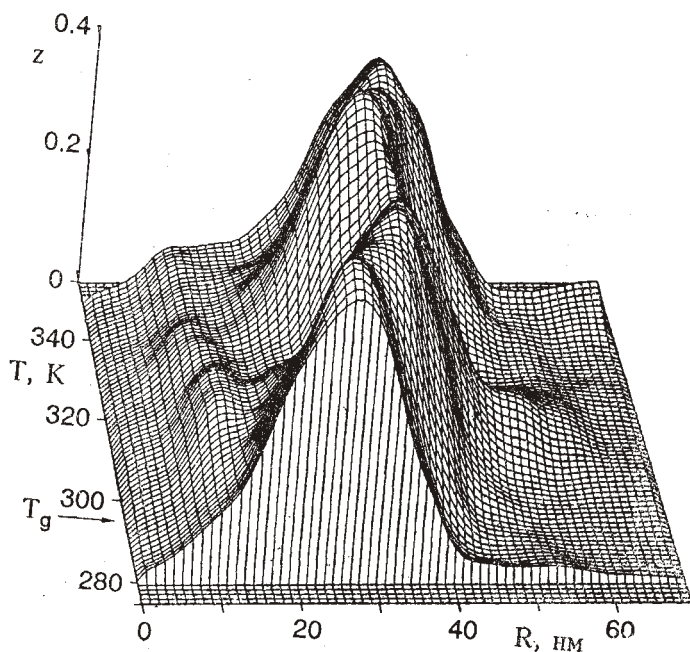


Рис. 2. Распределение частиц по размерам в зависимости от температуры углеродной подложки в процессе конденсации для островковых пленок олова с массовой толщиной 15 нм ( $z\Delta R$  соответствует массовой толщине пленки, образуемой частицами, размеры которых находятся в интервале  $(R, R+\Delta R)$ ).

Поскольку определяющим при напылении пленок является не абсолютное значение давления остаточных газов и скорости конденсации, а отношение числа молекул остаточных газов, попадающих на подложку в единицу времени, к числу молекул конденсируемого металла, были проведены эксперименты по изучению влияния этого отношения ( $n_m/n_0$ ) на температуру  $T_g$  для олова на углеродной подложке при контролируемом изменении состава остаточной атмосферы. Эксперименты проводили при изменении давления от  $3 \cdot 10^{-9}$  до  $1 \cdot 10^{-4}$  мм рт. ст. и скорости конденсации от 0,01 до 10 нм/с. Полученные зависимости температуры  $T_g$  от  $n_m/n_0$  представлены на рис. 4 в предположении, что коэффициент прилипания газов равен единице. Видно, что наибольшее переохлаждение при кристаллизации олова на аморфной углеродной подложке проще всего достигается при остаточной атмосфере, обогащенной инертными газами. Если учесть, что коэффициент прилипания газов, вероятно, 0,1 или меньше, то содержание примесей, определяемое отношением  $n_m/n_0$ , в действительности значительно меньше, чем указано на рис. 4. Поэтому для определения  $T_g$  для изучаемых металлов достаточно проведение экспериментов в условиях  $5 \cdot 10^{-9}$ — $5 \cdot 10^{-8}$  мм рт. ст. при скорости конденсации в несколько нанометров в секунду.

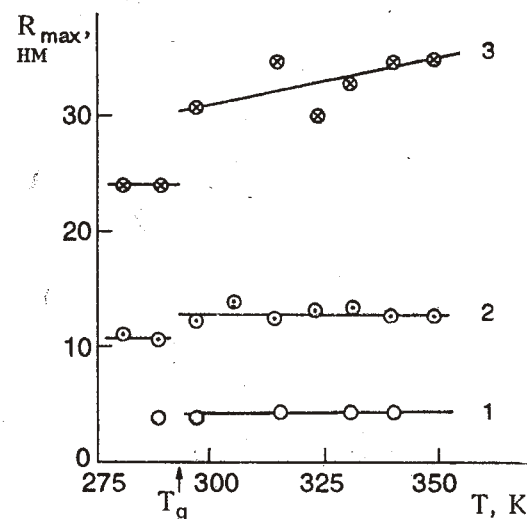


Рис. 3. Зависимость размера островков, соответствующего наибольшему объему вещества пленки, от температуры подложки для конденсатов олова с массовой толщиной 2 нм (1), 5 нм (2) и 15 нм (3).

Исходя из этого, эксперименты по определению переохлаждения на различных подложках проводили при указанных условиях при одно-

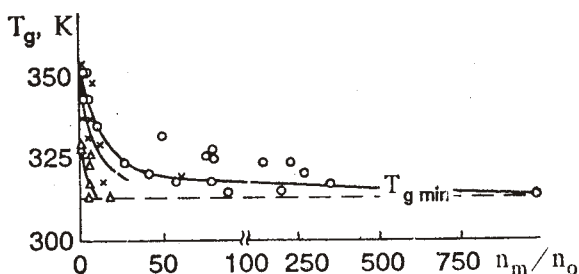


Рис. 4. Зависимость граничной температуры  $T_g$  от  $n_m/n_0$  для островковых пленок олова, конденсированных на углеродной подложке в исходной остаточной атмосфере (O) и обогащенной кислородом (X) и инертными газами (Δ).

временном электронографическом исследовании пленок. Следы окислов при этом не наблюдались. В качестве параметра, определяющего влияние материала подложки на переохлаждение при кристаллизации жидкой фазы, был выбран краевой угол смачивания  $\theta$  жидким островком конденсируемого металла подложки.

Полученные данные о зависимости переохлаждения жидкой фазы при кристаллизации на подложке от угла смачивания (материала подложки)  $\theta$  для исследованных металлов представлены на рис. 5. Видно, что при малых  $\theta$  переохлаждение мало и возрастает с увеличением  $\theta$ . Так, для Co на оксидных подложках ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ )  $\theta=140-145^\circ$ . Для Fe и Ni на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -подложках  $\theta$  составляет  $135-140^\circ$ . Полученные переохлаждения равны 670, 595 и 598 К для Fe, Ni и Co соответственно и значительно больше полученных ранее другими методами [1, 2]. В то же время для Co на танталовой подложке величина переохлаждения уменьшается и составляет 450 К. При ухудшении смачивания, а имен-

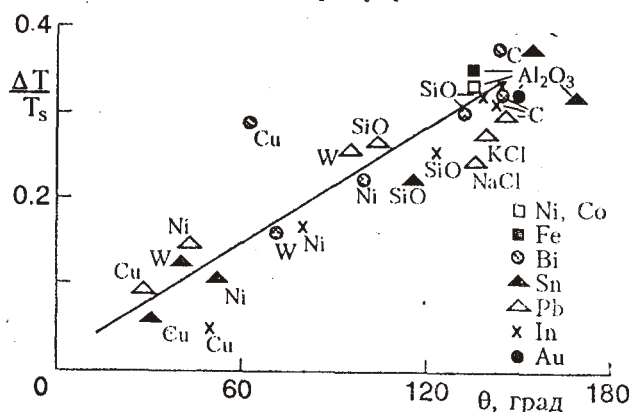


Рис. 5. Зависимость величины относительного переохлаждения при кристаллизации от краевого угла смачивания металлом подложки. Материал подложек указан возле экспериментальных точек.

но при возрастании  $\theta$ , переохлаждение увеличивается и при  $\theta \rightarrow 180^\circ$  стремится к постоянному для всех изученных металлов значению  $\Delta T \approx (1/3) T_s$ .

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Рассматривая гетерогенную кристаллизацию, необходимо отметить, что активными нерастворимыми примесями, способствующими зародышеобразованию, являются обычно тугоплавкие частицы. Такую же активность проявляют по отношению ко многим расплавленным металлам их собственные окислы.

При использовании островковых вакуумных конденсатов роль нерастворимых примесей практически полностью исключается, единственной контролируемой нерастворимой примесью в этом случае является подложка. Проведение экспериментов в достаточно чистых вакуумных условиях предотвращает также влияние на кристаллизацию собственных окислов.

Приведенные на рис. 5 экспериментальные данные о зависимости относительного переохлаждения от величины краевого угла смачивания жидким металлом подложки качественно хорошо согласуются с существующими представлениями о влиянии подложки на конденсацию и переохлаждение при кристаллизации. В соответствии с [13] при  $\theta > 130^\circ$  подложка уже практически не влияет на процесс конденсации. Влияние же подложки на переохлаждение жидкости при кристаллизации определяется углом контакта  $\psi$  зародыша кристаллической фазы с подложкой и, согласно [2], при  $\psi > 130^\circ$  роль подложки также ничтожно мала. Поэтому нет достаточных оснований применять линейную экстраполяцию для определения  $\Delta T/T_s$  при  $\theta = 180^\circ$ . Однако можно, вероятно, принять, что при углах  $\theta > 130^\circ$  подложка уже практически не влияет

на зародышеобразование при кристаллизации и полученное для исследованных металлов при углах  $\theta > 130^\circ$  значение относительного переохлаждения достаточно близко к предельному в случае гомогенного зародышеобразования.

Если система находится в состоянии гомогенного образования зародышей, то каждый атом жидкости может служить центром кристаллизации. Число критических зародышей в жидкости, содержащей  $N$  атомов, может быть вычислено по формуле

$$n^* = N \exp(-\Delta G^*/kT). \quad (1)$$

Для начала кристаллизации необходимо образование в жидкости хотя бы одного зародыша. Поэтому из (1) при  $n^*=1$  следует, что работа образования зародыша  $\Delta G^*$  не может быть больше  $kT \ln N$ . Соответственно кристаллизация при гомогенном образовании зародышей происходит, когда  $\Delta G^*$  при увеличении переохлаждения уменьшается до этого значения. Сочетание этого условия с выражением для работы образования сферического критического зародыша

$$\Delta G^* = (16/3) \pi (\sigma_{sl}^3 T_s^2) / (\lambda \Delta T)^2,$$

при  $n^*=1$  приводит к соотношению

$$\left(\frac{\Delta T}{T_s}\right)^2 \frac{T_s}{T_s} = \frac{16\pi}{3k \ln N} \left(\frac{\sigma_{sl}}{\lambda}\right)^3 \left(\frac{\lambda}{T_s}\right). \quad (2)$$

Здесь  $\sigma_{sl}$  — межфазная энергия границы кристалл — собственный расплав;  $\lambda$  — теплота плавления;  $k$  — постоянная Больцмана.

Примерное постоянство экспериментально наблюдаемых предельных переохлаждений для исследованных металлов при независимости от размера островков в изученном интервале ( $10-10^4$  нм), как следует из (2), вытекает из закона соответственных состояний, если учесть, что отношения  $\sigma_{sl}/\lambda$  и  $\lambda/T_s$  для металлов с одинаковым типом кристаллической структуры являются постоянными [2]. Для разных же типов структур они изменяются таким образом, что их произведение сохраняется.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что использование островковых вакуумных конденсатов позволяет практически полностью исключить влияние на переохлаждение при кристаллизации неконтролируемых посторонних нерастворимых примесей, а также растворимых примесей и собственных окислов путем оптимального выбора соотношения между скоростью конденсации и давлением остаточных газов и их составом. В этих условиях единственной контролируемой твердой примесью является подложка, изменяя материал которой целенаправленно можно управлять величиной переохлаждения в широких пределах. Показано, что для исследованного ряда металлов (Au, In, Bi, Pb, Sn, Fe, Co, Ni) в условиях сведения к минимуму влияния газовых растворимых примесей из остаточной атмосферы переохлаждение возрастает с увеличением угла смачивания и при  $\theta \rightarrow 180^\circ$  наблюдается примерно одинаковое переохлаждение, составляющее немногим менее  $0,4T_s$ , которое, вероятно, достаточно близко к предельному при гомогенном зародышеобразовании.

Таким образом, использование островковых вакуумных конденсатов позволяет в земных условиях без проведения сложных экспериментов в невесомости в космосе существенно продвинуться к достижению предельных переохлаждений при кристаллизации металлов.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Космическое материаловедение. Введение в научные основы космической технологии. Под ред. Б. Фойербахера, Г. Хамахера, Р. Наумана. — М.: Мир, 1989. — 480 с.
2. Холломон Д. Н., Тернбалл Д. Образование зародышей при фазовых превращениях. — Успехи физики металлов, 1956, 1, с. 304.
3. Muller B. A., Perepezko J. H. The undercooling of aluminium. — Met. Trans. A, 1987, 18A, p. 1143—1150.
4. Evans N. D., Hofmaister W. H., Bayuzick R. J., Robinson M. B. Solidification of Nb—Ge alloys in lond drop tubes. — Met. Trans., 1986, 17A, p. 973—981.
5. Robinson M., Lacy M. M. Approaches and furnace for containerless processing of high temperature materials in space. — Invention Disclosure, MSFC/NASF MSF 28087, 1985.
6. Gladkich N. T. Über die Rolle des Dimensionseffektes bei Phasenübergängen in dünnen Schichten. — Thin Solid Films, 1973, 16, p. 257—267.
7. Жданов Г. Л. С. Применение электронной микроскопии для исследования кинетики и механизма кристаллизации. — В кн.: Рост кристаллов. — М.: Наука, 1980, с. 85.
8. Гладких Н. Т., Чижик С. П., Ларин В. И., Григорьева Л. К., Сухов В. Н. Переохлаждение при кристаллизации островковых пленок. — Изв. АН СССР. Металлы, 1982, № 5, с. 196—212.
9. Чижик С. П., Гладких Н. Т., Григорьева Л. К., Куклин Р. Н., Ларин В. И. Размерные явления при фазовом переходе жидкость — кристалл. — ЖЭТФ, 1985, 88, № 5, с. 1706—1717.
10. Gladkich N. T., Niedermayer R., Spiegel K. Nachweis größer Schmelzpunktserniedrigungen bei dünnen Metallschichten. — Phys. stat. sol., 1966, 66, p. 181—192.
11. Koverda V. P., Skokov V. N., Skripov V. P. Liquid-solid phase transition in discontinuous metal films. — Phys. stat. sol. (a), 1982, 74, p. 343—351.
12. Скоков В. Н., Дик А. А., Коверда В. П., Скрипов В. П. Кристаллизация переохлажденных островковых пленок двойных сплавов систем Pb—Bi(Sn) и Sn—Bi. — Изв. АН СССР, неорг. материалы, 1987, 23, № 9, с. 1477—1480.
13. Хирс Д., Паунд Г. Испарение и конденсация. — М.: Металлургия, 1966. — 146 с.